

011906203

WPI Acc No: 1998-323113/199828

XRAM Acc No: C98-099447

XRPX Acc No: N98-252655

**Method of producing organic electroluminescence elements - comprises forming pixel electrodes on transparent substrate and pattern-forming light emitting layers using ink-jet system.**

Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH ); KANBE S (KANB-I); KIGUCHI H (KIGU-I); MIYASHITA S (MIYA-I); SHIMODA T (SHIM-I)

Inventor: KANBE S; KIGUCHI H; MIYASHITA S; SHIMODA T

Number of Countries: 021 Number of Patents: 011

Patent Family:

| Patent No      | Kind | Date     | Applicat No   | Kind | Date     | Week     |
|----------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| WO 9824271     | A1   | 19980604 | WO 97JP4283   | A    | 19971125 | 199828 B |
| JP 10153967    | A    | 19980609 | JP 96313828   | A    | 19961125 | 199833   |
| EP 880303      | A1   | 19981125 | EP 97913435   | A    | 19971125 | 199851   |
|                |      |          | WO 97JP4283   | A    | 19971125 |          |
| CN 1212114     | A    | 19990324 | CN 97192546   | A    | 19971125 | 199931   |
| KR 99081916    | A    | 19991115 | WO 97JP4283   | A    | 19971125 | 200052   |
|                |      |          | KR 98705629   | A    | 19980722 |          |
| US 20010001050 | A1   | 20010510 | WO 97JP4283   | A    | 19971125 | 200129   |
|                |      |          | US 98101083   | A    | 19980708 |          |
|                |      |          | US 2000731915 | A    | 20001208 |          |
| US 20020041926 | A1   | 20020411 | WO 97JP4283   | A    | 19971125 | 200227   |
|                |      |          | US 98101083   | A    | 19980708 |          |
|                |      |          | US 2001983414 | A    | 20011024 |          |
| EP 1211916     | A1   | 20020605 | EP 97913435   | A    | 19971125 | 200238   |
|                |      |          | EP 20022979   | A    | 19971125 |          |
| US 20020136823 | A1   | 20020926 | WO 97JP4283   | A    | 19971125 | 200265   |
|                |      |          | US 98101083   | A    | 19980708 |          |
|                |      |          | US 2001901097 | A    | 20010710 |          |
| US 20020155215 | A1   | 20021024 | WO 97JP4283   | A    | 19971125 | 200273   |
|                |      |          | US 98101083   | A    | 19980708 |          |
|                |      |          | US 2002166704 | A    | 20020612 |          |
| US 20030054186 | A1   | 20030320 | WO 97JP4283   | A    | 19971125 | 200323   |
|                |      |          | US 98101083   | A    | 19980708 |          |

Priority Applications (No Type Date): JP 96313828 A 19961125

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9824271 A1 J 10 H05B-033/10

Designated States (National): CN KR US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC  
NL PT SE

JP 10153967 A 8 G09F-009/30

EP 880303 A1 E H05B-033/10 Based on patent WO 9824271

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

CN 1212114 A H05B-033/10

KR 99081916 A H05B-033/10 Based on patent WO 9824271

US 20010001050 A1 H05B-033/00 Div ex application WO 97JP4283

Div ex application US 98101083

US 20020041926 A1 H05B-033/10 Div ex application WO 97JP4283

Div ex application US 98101083

EP 1211916 A1 E H05B-033/10 Div ex application EP 97913435

Div ex patent EP 880303

|  |   |
|--|---|
| Designated States (Regional): DE FR GB IT NL |   |
| US 20020136823 A1                            | H05B-033/10 Div ex application WO 97JP4283  |
|  | Div ex application US 98101083              |
| US 20020155215 A1                            | H05B-033/10 Cont of application WO 97JP4283 |
|  | Cont of application US 98101083             |
| US 20030054186 A1                            | B05D-005/12                                 |

Abstract (Basic): WO 9824271 A

A method of producing organic EL elements includes a step for forming pixel electrodes (801, 803, 803) on a transparent substrate (804), and a step for pattern-forming light-emitting layers (806, 807, 808) of an organic compound on the pixel electrodes relying on an ink-jet system. This makes it possible to easily effect the patterning within short periods of time while maintaining precision, to easily design the films, to optimise the light-emitting property, and to easily adjust the light-emitting efficiency.

Dwg. 0/1

Title Terms: METHOD; PRODUCE; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; COMPRISE; FORMING; PIXEL; ELECTRODE; TRANSPARENT; SUBSTRATE; PATTERN; FORMING; LIGHT; EMIT; LAYER; INK; JET; SYSTEM

Derwent Class: A85; L03; P42; P85; U14; X26

International Patent Class (Main): B05D-005/12; G09F-009/30; H05B-033/00; H05B-033/10

International Patent Class (Additional): B05D-005/06; C09K-011/00; H01L-027/00; H05B-033/12; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E11A; L03-C04

Manual Codes (EPI/S-X): U14-J01; X26-J

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; P0000

\*002\* 018; ND01; K9416; Q9999 Q7512; B9999 B4397 B4240; N9999 N7227 N7023  
; B9999 B5492 B5403 B5276



|  |                       |  |                                   |
|--|-----------------------|--|-----------------------------------|
| (51) 国際特許分類6<br>H05B 33/10, 33/14, G09F 9/30   | A1                    | (11) 国際公開番号<br>(43) 国際公開日  | WO98/24271<br>1998年6月4日(04.06.98) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP97/04283  |                       | (81) 指定国<br>CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |                                   |
| (22) 国際出願日<br>1997年11月25日(25.11.97)  |                       | 添付公開書類<br>国際調査報告書  |                                   |
| (30) 優先権データ<br>特願平8/313828   | 1996年11月25日(25.11.96) | JP   |                                   |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>セイコーエプソン株式会社<br>(SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP]<br>〒163-08 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)  |                       |  |                                   |
| (72) 発明者 ; および   |                       |  |                                   |
| (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br>宮下 悟(MIYASHITA, Satoru)[JP/JP]<br>木口浩史(KIGUCHI, Hiroshi)[JP/JP]<br>下田達也(SHIMODA, Tatsuya)[JP/JP]<br>神戸貞男(KANBE, Sadao)[JP/JP]<br>〒392 長野県諏訪市大和三丁目3番5号<br>セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)   |                       |  |                                   |
| (74) 代理人<br>弁理士 朝比一夫, 外(ASAHI, Kazuo et al.)<br>〒105 東京都港区西新橋1丁目18番9号 西新橋ノアビル4階<br>Tokyo, (JP)   |                       |  |                                   |
| (54) Title: METHOD OF PRODUCING ORGANIC EL ELEMENTS, ORGANIC EL ELEMENTS AND ORGANIC EL DISPLAY DEVICE   |                       |  |                                   |
| (54) 発明の名称 有機EL素子の製造方法、有機EL素子および有機EL表示装置   |                       |  |                                   |
| (57) Abstract<br>A methods of producing organic EL elements includes a step for forming pixel electrodes (801, 802 and 803) on a transparent substrate (804), and a step for patterning light-emitting layers (806, 807, and 808) of an organic compound on the pixel electrodes relying on an ink-jet system. This makes it possible to easily effect the patterning within short periods of time while maintaining precision, to easily design the films, to optimize the light-emitting property, and to easily adjust the light-emitting efficiency. |                       |  |                                   |

(57) 要約

本発明の有機EL素子の製造方法は、透明基板(804)上に画素電極(801)、(802)、(803)を形成する工程と、画素電極上に有機化合物からなる発光層(806)、(807)、(808)をインクジェット方式によりパターン形成する工程とを含むことを特徴とする。これにより、簡便にかつ短時間で精度の高いパターニングを行うことが可能で、膜設計や発光特性の最適化を簡単に行うことができ、また、発光効率の調整が容易となる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|                 |              |               |               |
|-----------------|--------------|---------------|---------------|
| AL アルバニア        | FI フィンランド    | LT リトアニア      | SN セネガル       |
| AM アルメニア        | FR フランス      | LU ルクセンブルグ    | SZ スウェーデン     |
| AT オーストリア       | GA ガボン       | LV ラトヴィア      | TG チャード       |
| AU オーストラリア      | GB 英国        | MC モナコ        | TG トーゴー       |
| AZ アゼルバイジャン     | GE グルジア      | MD モルドヴァ      | TJ タジキスタン     |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GH ガーナ       | MG マダガスカル     | TM トルクメニスタン   |
| BB バルバドス        | GM ガンビア      | MK マケドニア旧ユーゴス | TR トルコ        |
| BE ベルギー         | GN ギニア       | LA ラヴィア共和国    | TT トリニダッド・トバゴ |
| BF ブルキナ・ファソ     | GW ギニア・ビサオ   | ML マリ         | UA ウクライナ      |
| BG ブルガリア        | GR ギリシャ      | MN モンゴル       | UG ウガンダ       |
| BH ベナン          | HU ハンガリー     | MR モーリタニア     | US 米国         |
| BR ブラジル         | ID インドネシア    | MW マラウイ       | UZ ヴズベキスタン    |
| BY ベラルーシ        | IE アイルランド    | MX メキシコ       | VN ヴィエトナム     |
| CA カナダ          | IL イスラエル     | NE ニジェール      | YU ユーロスマヴィア   |
| CF 中央アフリカ       | IS イスラーム     | NL オランダ       | ZW ジンバブエ      |
| CG コンゴ共和国       | IT イタリア      | NO ノールウェー     |               |
| CH スイス          | JP 日本        | NZ ニュージーランド   |               |
| CI コートジボアール     | KE ケニア       | PL ポーランド      |               |
| CM カメルーン        | KG キルギス      | PT ポルトガル      |               |
| CN 中国           | KP 北朝鮮       | RO ルーマニア      |               |
| CU キューバ         | KR 韓国        | RU ロシア        |               |
| CY キプロス         | KZ カザフスタン    | SE スーダン       |               |
| DE ドイツ          | L1 セント・ルシア   | SG シンガポール     |               |
| DK デンマーク        | L2 リビアンショタイン | SI スロヴェニア     |               |
| EE エストニア        | L3 リベリア      | SK スロ伐キア      |               |
| ES スペイン         | LS レント       | SL シエラ・レオネ    |               |

## 明細書

## 有機EL素子の製造方法、有機EL素子および有機EL表示装置

## 技術分野

本発明は、有機EL素子の製造方法、有機EL素子および有機EL表示装置に関する。

## 背景技術

有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子および正孔（ホール）を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・磷光）を利用して発光させる素子である。

この有機EL素子の特徴は、10V以下の低電圧で100～100000cd/m<sup>2</sup>程度の高輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

有機EL素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている（電子情報通信学会技術報告、第89巻、No.106、49ページ、1989年）。この報告によると、強い蛍光を発する有機発光材料を発光層に使用し、青、緑、赤色の明るい発光を得ている。これは薄膜状で強い蛍光を発し、ピンホール欠陥の少ない有機色素を用いることで高輝度のフルカラー表示を実現できると考えられている。

さらに特開平5-78655号公報には、発光材料が有機電荷材料と有機発光材料との混合物からなる有機発光層を設け、これにより濃度消光を防止して高輝度なフルカラー素子を得るとともに発光材料の選択の幅を広げることが提案されている。

また、Appl. Phys. Lett., 64 (1994) p.815では、ポリビニルカルバゾール(PVK)を発光材料として用い、これに3原色RGBに相当する色素をドープ

することにより白色発光を得たという報告がされている。しかし、いずれの場合にも実際のフルカラー表示パネルの構成や製造方法については示されていない。

前述の有機発光材料を用いた有機薄膜EL素子は、フルカラー表示装置を実現するために、3原色を発光する各有機発光層を画素毎に配置する必要がある。ところが、有機発光層を形成するポリマー等の前駆体がフォトリソグラフィー等のパターニング工程に対して耐性がなく、精度良くパターニングを行うことは非常に困難であるという問題があった。

また、真空蒸着法によって数層もの有機層を形成する場合は、長時間を要するため効率的な素子の製造方法とは言えないものであった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、簡便にかつ精度の高いパターニングを行なうことができるとともに、膜設計の最適化を簡単に行なうことができ、さらに発光特性に優れた有機EL素子の製造方法、有機EL素子および有機EL表示装置を提供することにある。

このような目的を達成するために、本発明にかかる有機EL素子の製造方法は、透明基板上に画素電極を形成する工程と、前記画素電極上に有機化合物からなる少なくとも1色の発光層をパターン形成する工程と、前記画素電極に対向する陰極を形成する工程とを有し、前記発光層の形成をインクジェット方式により行うことなどを特徴とする。

前記有機化合物は高分子有機化合物であることが好ましい。この場合、高分子有機化合物は正孔注入輸送型材料であることが好ましい。このような、前記高分子有機化合物はポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、またはそれらのうち少なくともいずれか一方を有する共重合体であることが好ましい。

なお、上記高分子有機化合物のように有機発光材料自身が正孔注入輸送型材料ではない場合、発光層中に発光材料とは別に正孔注入輸送型材料を添加することも可能である。

前記発光層は3色あって、該3色の前記発光層のうち少なくとも2色をインクジェット方式によりパターン形成することが好ましい。前記3色は、赤色、緑色、

青色であって、それらのうち赤色発光層と緑色発光層とを各々インクジェット方式によりパターン形成することが好ましく、この場合、前記青色発光層は真空蒸着法により形成することがより好ましい。また、青色発光層は電子注入輸送型材料からなるものであることが好ましく、例えばアルミニウムキノリノール鋳体からなるものが挙げられる。

本発明の有機EL素子の製造方法においては、少なくとも1色の前記発光層と正孔注入輸送層とを積層することが好ましく、また、前記陰極の上に保護膜を形成することが好ましい。

本発明の有機EL素子の製造方法においては、前記透明基板は各画素を駆動するための薄膜トランジスタを有するものであることが好ましい。

また、前記画素電極が透明画素電極であることが好ましい。

さらに本発明の有機EL素子は、透明基板と、前記透明基板上に設けられた画素電極と、前記画素電極上にインクジェット方式によりパターン形成された有機化合物とからなる少なくとも1色の発光層と、前記発光層の上に形成された陰極とを備えることを特徴とする。

前記有機化合物は高分子有機化合物であることが好ましく、前記高分子有機化合物は正孔注入輸送型材料であることがより好ましい。

また、前記高分子有機化合物はポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、またはそれらのうち少なくとも一方を有する共重合体であることが好ましい。

前記発光層は3色あり、該3色の前記発光層のうち少なくとも2色はインクジェット方式によりパターン形成されたものであることが好ましく、前記3色は、赤色、緑色、青色であって、それらのうち赤色発光層と緑色発光層は各々インクジェット方式によりパターン形成されるものがより好ましい。この場合、前記青色発光層は真空蒸着法により形成されることがさらに好ましい。

前記青色発光層は電子注入輸送型材料からなるものが好ましい。このような青色発光層としてはアルミニウムキノリノール鋳体を含むものが挙げられる。

また、少なくとも1色の前記発光層と正孔注入輸送層とが積層されたものが好ましく、前記陰極の上には保護膜が形成されていることが好ましい。

さらに、前記画素電極が透明画素電極であるが好ましい。

本発明の有機EL表示装置は、前述した有機EL素子を有することを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の有機EL素子の製造方法の第1実施例を示す断面図である。

第2図は本発明の有機EL素子の製造方法の第2実施例を示す断面図である。

第3図は本発明の有機EL素子の製造方法の第3実施例を示す断面図である。

第4図は本発明の有機EL素子の製造方法の第4実施例を示す断面図である。

第5図は本発明の有機EL素子の製造方法の第5実施例を示す断面図である。

第6図は本発明の有機EL素子の一例を示す断面図である。

第7図は本発明の有機EL素子を用いた有機EL表示装置の一例を示す断面図である。

第8図は本発明の有機EL素子を用いたアクティブマトリクス型有機EL表示装置の一例を示す図である。

第9図はアクティブマトリクス型有機EL表示装置の製造方法の一例を示す断面図である。

第10図は本発明の有機EL素子の製造に用いられるインクジェット用プリンタヘッドの構成例を示す平面斜視図である。

第11図は本発明の有機EL素子の製造に用いられるインクジェット用プリンタヘッドのノズル部分の断面図である。

第12図は本発明の有機EL表示装置の他の実施例を示す図である。

第13図は本発明の有機EL表示装置の概略部分断面図である。

第14図は電極に印加される電圧の駆動波形の一例示す図である。

第15図は本発明の有機EL素子の他の一例を示す部分断面図である。

#### 発明の実施するための最良の形態

以下、本発明の有機EL素子の製造方法、および有機EL素子を添付図面に示す好適実施例に基づいて詳細に説明する。

第1図は本発明の有機EL素子の製造方法の第1実施例を示す。同図は3色の

フルカラー有機EL素子の製造方法を示すものである。図に示すように、透明基板104上に画素電極101、102、103を形成する工程と、該各画素電極上に有機化合物からなる発光層106、107をパターン形成する工程と、陰極113を形成する工程とを有する有機EL素子の製造方法であって、発光層の形成をインクジェット方式により行うことを特徴とする。

透明基板104は、支持体であると同時に光を取り出す面として機能する。したがって、透明基板104は、光の透過特性や熱的安定性等を考慮して選択される。透明基板材料としては、例えばガラス基板、透明プラスチック等が挙げられるが、耐熱性に優れることからガラス基板が好ましい。

まず、透明基板104上に、画素電極101、102、103を形成する。形成方法としては、例えばフォトリソグラフィー、真空蒸着法、スパッタリング法、パイロゾル法等が挙げられるが、フォトリソグラフィーによることが好ましい。画素電極としては透明画素電極が好ましく、透明画素電極を構成する材料としては、酸化スズ膜、ITO膜、酸化インジウムと酸化亜鉛との複合酸化物膜等が挙げられる。

次に、隔壁（バンク）105を形成し、上記の各透明画素電極間を埋める。

これにより、コントラストの向上、発光材料の混色の防止、画素と画素との間からの光洩れ等を防止することができる。

隔壁105を構成する材料としては、EL材料の溶媒に対し耐久性を有するものであれば特に限定されず、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、感光性ポリイミド等の有機材料、液状ガラス等の無機材料等が挙げられる。また、隔壁105は、上記材料にカーボンブラック等を混入してブラックレジストとしてもよい。

この隔壁105の形成方法としては、例えばフォトリソグラフィー等が挙げられる。

さらに、各画素電極上に、所定のパターンで有機発光層を形成する。有機発光層は3色設けることが好ましく、このうち、少なくとも1色をインクジェット方式により形成することが好ましい。

第1図の実施例では、画素電極101、102の上に、各々インクジェット方式により赤色発光層106および緑色発光層107を形成する。

ここで、インクジェット方式とは、発光材料を溶媒に溶解または分散させ吐出液としてインクジェットプリント装置 109 のヘッド 110 から吐出し、赤色、緑色、青色のような 3 原色またはその中間色のうち少なくとも 1 色の画素を形成することをいう。

かかるインクジェット方式によれば、微細なパターニングを簡便にかつ短時間で行うことができる。また、吐出量の増減による膜厚の調整、またはインクの濃度調整による発色バランス、輝度等の発光能を容易かつ自由に制御することができる。

なお、有機発光材料が後述する共役高分子前駆体である場合には、インクジェット方式により各発光材料を吐出してパターニングした後、加熱または光照射等によって前駆体成分を共役化（成膜）し発光層を形成する。

次いで、第 1 図に示すように青色発光層 108 を赤色発光層 106、緑色発光層 107 および画素電極 103 の上に形成する。これにより、赤、緑、青の 3 原色を形成するのみならず、赤色発光層 106 および緑色発光層 107 と隔壁 105 との段差を埋めて平坦化することができる。

かかる青色発光層 108 の形成方法としては特に限定されず、例えば蒸着法、湿式法として一般的な成膜法またはインクジェット法でも形成可能である。

また、青色発光層 108 は、例えばアルミニウムキノリノール錯体のような電子注入輸送型材料から構成することができる。この場合にはキャリヤの注入および輸送を促進し、発光効率を向上させることができる。さらに、後述する正孔注入輸送材料からなる層と積層することにより、電極からの電子と正孔とをバランスよく発光層中に注入・輸送することができ、発光効率をより向上させることができる。

さらに、正孔注入輸送型材料等と積層する場合、正孔注入輸送と電子注入輸送とを別々の材料に分けて担わせることができるために、各々に材料の最適設計が可能になる。かかる電子注入輸送層の形成方法としては特に限定されず、例えば蒸着法、湿式法として一般的な成膜法またはインクジェット法でも形成可能である。

なお、電子注入輸送層を形成し得る有機化合物としては、PBD、OXD-8 等のオキサジアゾール誘導体、DSA、アルミキノリノール錯体、Bebq、ト

リアゾール誘導体、アゾメチレン錯体、ポルフィン錯体、ベンゾオイキジアゾール錯体等が挙げられ、これらのうち、1種または2種以上を混合もしくは積層して電子注入輸送層を形成することができる。また、上記有機化合物に、後述する蛍光色素をドーピングして電子注入輸送層を形成してもよい。さらに、前記電子注入輸送層が発光機能を担うものであってもよい。

本実施例のように、有機発光層のうち2色をインクジェット方式により形成し、他の1色を別の方法により形成することにより、インクジェット方式にあまり適さない発色材料であっても、インクジェット方式に用いられる他の有機発光材料と組合せることによりフルカラー有機EL素子を形成することができるため、設計の幅が拡がる。

インクジェット方式以外の発光層の形成方法としては、例えばフォトリソグラフィー法、真空蒸着法、印刷法、転写法、ディッピング法、スピンドルコート法、キャスト法、キャピラリー法、ロールコート法、バーコート法等が挙げられる。

最後に、陰極（対向電極）113を形成し、本発明の有機EL素子が作製される。陰極113としては金属薄膜電極が好ましく、陰極を構成する金属としては、例えばMg、Ag、Al、Li等が挙げられる。また、これらの他に仕事関数の小さい材料を用いることができ、例えばアルカリ金属や、Ca等のアルカリ土類金属およびこれらを含む合金を用いることができる。このような陰極113は蒸着法およびスパッタ法等により設けることができる。

以上のような工程を経て本発明の有機EL素子が製造される。すなわち、第1図に示すように透明基板104上に設けられた画素電極101および102の上に、各タイインクジェット方式によりバーニングされた有機化合物からなる赤色発光層106、緑色発光層107が形成され、さらに前記発光層106、107、および画素電極103の上に青色発光層108が真空蒸着法により形成されている。そして、その上に陰極113が設けられ、本発明の有機EL素子が完成する。

さらに、第6図に示すように陰極413の上に保護膜415が形成されていてもよい。保護膜415を形成することにより、陰極413および各発光層406、407、408の劣化、損傷および剥離等を防止することができる。

このような保護膜415の構成材料としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、

液状ガラス等が挙げられる。また、保護膜 415 の形成方法としては、例えばスピニコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、キャビラリー法等が挙げられる。

発光層は有機化合物からなるものが好ましく、高分子有機化合物からなるもののがより好ましい。有機化合物からなる発光層を設けることにより、低電圧で高輝度の面発光を可能にすることができる。また、発光材料の幅広い選択によりEL発光素子の合理的設計が可能となる。

特に高分子有機化合物は成膜性に優れ、また高分子有機化合物からなる発光層の耐久性は極めて良好である。また、可視領域の禁止帯幅と比較的高い導電性を有しており、なかでも共役系高分子はこのような傾向が顕著である。

有機発光層材料としては、高分子有機化合物そのもの、または加熱等により共役化（成膜）する共役高分子有機化合物の前駆体等が用いられる。

共役化（成膜）する前の前駆体を発光材料として用いる場合には、インクジェットの吐出液として粘度等の調整が容易であり、精密なパターニングが可能で、発光層の発光特性や膜性状を容易に制御することができる。

発光層を形成する高分子有機化合物は、正孔注入輸送型材料であることが好ましい。これによりキャリヤの注入および輸送を促し、発光効率を向上させることができる。

発光層を形成し得る有機化合物としては、例えばPPV（ポリ（パラーフェニレンビニレン））またはその誘導体、PTV（ポリ（2,5-チエニレンビニレン））等のポリアルキルチオフェン、PFV（ポリ（2,5-フリレンビニレン））、ポリパラフェニレン、ポリアルキルフルオレン等のポリアリレンビニレン、ビラゾリンダイマー、キノリジンカルボン酸、ベンゾピリリウムパークロレート、ベンゾピラノキノリジン、ルブレン、フェナントロリンユウロビウム錯体等が挙げられ、これらを 1 種または 2 種以上を混合して用いることができる。

これらのなかでも共役高分子有機化合物である PPV またはその誘導体が好ましい。PPV またはその誘導体の共役化（成膜）前の前駆体は、水あるいは有機溶媒に可溶であり、インクジェット方式によるパターン形成に適している。また、高分子であるため光学的にも高品質で耐久性に優れた薄膜を得ることができる。

さらに、PPVまたはその誘導体は強い蛍光を持ち、二重結合のπ電子がポリマー鎖上で非極在化している導電性高分子でもあるためPPVの薄膜は正孔注入輸送層としても機能し、高性能の有機EL素子を得ることができる。

さらに、高分子有機発光層材料を用いる場合の有機EL素子用組成物は、少なくとも1種の蛍光色素を含むことも可能である。これにより、発光層の発光特性を変化させることができ、例えば、発光層の発光効率の向上、または光吸収極大波長（発光色）を変える手段として有効である。

すなわち、蛍光色素は単に発光層材料としてではなく、発光機能そのものを担う色素材料として利用することができる。例えば、PPV等のような共役系高分子有機化合物分子上のキャリア再結合で生成したエキシトンのエネルギーをほとんど蛍光色素分子上に移すことができる。この場合、発光は蛍光量子効率が高い蛍光色素分子からのみ起こるため、EL素子の電流量子効率も増加する。したがって、有機EL素子用組成物中に蛍光色素を加えることにより、同時に発光層の発光スペクトルも蛍光分子のものとなるので、発光色を変えるための手段としても有効となる。

なお、ここでいう電流量子効率とは、発光機能に基づいて発光性能を考察するための尺度であって、下記式により定義される。

$$\eta_e = \text{放出されるフォトンのエネルギー} / \text{入力電気エネルギー}$$

そして、蛍光色素のドープによる光吸収極大波長の変換によって、例え赤、青、緑の3原色を発光させることができ、その結果フルカラー表示装置を得ることが可能となる。

さらに蛍光色素をドーピングすることにより、EL素子の発光効率を大幅に向上させることができる。

赤色発光層に用いられる蛍光色素としては、レーザー色素のDCMあるいはローダミンまたはローダミン誘導体、ペリレン等を用いることができる。これらの蛍光色素は、低分子であるため溶媒に可溶であり、またPPV等と相溶性がよく、均一で安定した発光層の形成が容易である。ローダミン誘導体蛍光色素としては、例えばローダミンB、ローダミンBベース、ローダミン6G、ローダミン101過塩素酸塩等が挙げられ、これらを2種以上混合したものであってもよい。

また、緑色発光層に用いられる蛍光色素としては、キナクリドン、ルブレン、D C J T およびそれらの誘導体が挙げられる。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため溶媒に可溶であり、また P P V 等と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

青色発光層に用いられる蛍光色素としては、ジスチリルビフェニルおよびその誘導体が挙げられる。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、水溶液に可溶であり、また P P V 等と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

また、他に青色発光層に用いられる蛍光色素としては、クマリンおよびクマリン-1、クマリン-6、クマリン-7、クマリン120、クマリン138、クマリン152、クマリン153、クマリン311、クマリン314、クマリン334、クマリン337、クマリン343等のクマリン誘導体が挙げられる。

さらに別の青色発光層に用いられる発光材料としては、テトラフェニルブタジエン(T P B)またはT P B誘導体、D P V B i等が挙げられる。これらの発光材料もまた上記赤色蛍光色素等と同様、低分子であるため溶媒に可溶であり、また P P V 等と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

以上のような蛍光色素および発光材料は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

本発明の有機E L 素子の製造方法において使用されるインクジェット用ヘッドの構造を第10図および第11図に示す。

当該インクジェット用ヘッド10は、例えばステンレス製のノズルプレート11と振動板13とを備え、両者は仕切部材(リザーバプレート)15を介して接合されている。

ノズルプレート11と振動板13との間には、仕切部材15によって複数の空間19と液溜り21とが形成されている。各空間19および液溜り21の内部は本発明の組成物で満たされており、各空間19と液溜り21とは供給口23を通して連通している。

さらに、ノズルプレート11には、空間19から組成物をジェット状に噴射するためのノズル孔25が設けられている。一方、振動板13には、液溜り21に組成物を供給するための孔27が形成されている。

また、振動板13の空間19に対向する面と反対側の面上には、前記空間19の位置に対応させて圧電素子29が接合されている。

この圧電素子29は1対の電極31の間に位置し、通電すると圧電素子29が外側に突出するように撓曲し、同時に圧電素子29が接合している振動板13も一体となって外側に撓曲する。これによって空間19の容積が増大する。したがって、空間19内に増大した容積分に相当する組成物が液溜り21から供給口23を介して流入する。

次に、圧電素子29への通電を解除すると、該圧電素子29と振動板13はともに元の形状に戻る。これにより空間19も元の容積に戻るため空間19内部の組成物の圧力が上昇し、ノズル孔25から基板に向けて組成物が噴出する。

なお、ノズル孔25の周辺部には、組成物の飛行曲がり・孔詰まりを防止するために撥水層26が設けられている。

すなわち、ノズル孔25の周辺部は、第11図に示すように例えばNイーテトラフルオロエチレン共折メッキ層からなる撥水層26が設けられている。

このようなヘッドを用いて、例えば赤・青・緑の3原色に対応する組成物を所定のパターンで吐出することにより各有機発光層を設け、画素を形成することができる。

本発明の有機EL素子の製造方法において、インクジェット方式に用いられる有機発光材料組成物は、以下のような特性を有するものを用いることができる。

前記組成物は、インクジェット用ヘッドに設けられた該組成物を吐出するノズルのノズル面251を構成する材料に対する接触角が $30^\circ \sim 170^\circ$ であることが好ましく、 $35^\circ \sim 65^\circ$ がより好ましい。組成物がこの範囲の接触角を有することにより組成物の飛行曲がりを抑制することができ、精密なパターニングが可能となる。

すなわち、この接触角が $30^\circ$ 未満である場合、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、組成物を吐出する際、組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、また飛行曲が

り頻度も高くなる。また、 $170^\circ$ を超えると、組成物とノズル孔との相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないため組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

ここで飛行曲がりとは、組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾した位置が、目標位置に対し  $50 \mu\text{m}$  以上のずれを生じることをいう。また、飛行曲がり頻度とは、周波数  $7200 \text{ Hz}$  で連続吐出したとき上記の飛行曲がりが生じるまでの時間をいう。飛行曲がりは、主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合や組成物の固型成分の付着による目詰り等によって発生し、ヘッドをクリーニングすることにより解消することができる。この飛行曲がり頻度が高いほど頻繁なヘッドクリーニングが必要となり、インクジェット方式によるEL素子の製造効率を低下させる組成物であるといえる。実用レベルでは飛行曲がり頻度は  $1000$  秒以上であることが必要である。

このような飛行曲がりが防止されることにより、高精細なパターニングも可能であり、しかも精度よく行うことができる。

また、前記組成物の粘度は  $1 \text{ cp} \sim 20 \text{ cp}$  があることが好ましく、 $2 \text{ cp} \sim 4 \text{ cp}$  であることがより好ましい。組成物の粘度が  $1 \text{ cp}$  未満である場合、前記前駆体および蛍光色素の材料中の含有量が過小となり、形成された発光層が十分な発色能を発揮し得なくなる。一方、 $20 \text{ cp}$  を超える場合、ノズル孔から組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔径を大きくする等の装置の仕様を変更しない限りパターニングが困難となる。さらに、粘度が大きい場合、組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰りの発生頻度が高くなる。

また、前記組成物は表面張力が  $20 \text{ dyne/cm} \sim 70 \text{ dyne/cm}$  であることが好ましく、 $25 \text{ dyne/cm} \sim 40 \text{ dyne/cm}$  がより好ましい。この範囲の表面張力することにより、上述した接触角の場合と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低く抑えることができる。表面張力が  $20 \text{ dyne/cm}$  未満であると、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、上記接触角の場合と同様飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。また、 $70 \text{ dyne/cm}$  を超えるとノズル先端でのメニスカス形状が安定しないため、組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

また、本発明の有機EL素子の製造方法に適する有機発色材料組成物は、上述した接触角、粘度および表面張力について少なくとも1つについて数値範囲を満足するものであればよく、2以上の任意の組合せの特性について条件を満足するもの、さらにはすべての特性について満足するものがさらに好ましい。

第2図は、本発明の有機EL素子の製造方法の第2実施例を示す図である。

本実施例では、第1実施例と同様に透明基材204上に画素電極201、202、203、および隔壁205を設けた後、インクジェット方式により赤色発光層206、緑色発光層207を設ける。

画素電極203上に正孔注入輸送層208を設け、その上に青色発光層210を積層する点で上記第1実施例と相異なる。このように正孔注入輸送層208を積層することにより、前述したように電極からの正孔の注入、輸送を促し、発光効率を向上させることができる。

このように、本発明の有機EL素子の製造方法においては、少なくとも1色の発光層と正孔注入輸送層とを積層することが好ましい。これにより、発光効率を向上させることができ、さらに、薄膜素子自体の安定性をより向上させることができる。

なお、積層された発光層と正孔注入輸送層との界面付近において、両層に含まれる材料の一部が、相互に他層側へ含浸・拡散した状態で存在してもよい。

正孔注入輸送層208は発色しない層であることが好ましい。これによって青色発光層210の画素電極203上を発光部とことができ、フルカラーの有機EL素子をより容易に作製することができる。

かかる正孔注入輸送層208の形成方法は特に限定されないが、例えばインクジェット方式により形成することができる。これにより、該正孔注入輸送層208を精度良く所定のパターンで配置することができる。

正孔注入輸送層208の構成材料としては、例えば、TPD等の芳香族ジアミン系化合物、MTDATA、キナクリドン、ビススチルアントラセン誘導体、PVK(ポリビニルカルバゾール)、銅フタロシアニン等のフタロシアニン系錯体、ポルフィン系化合物、NPD、TAD、ポリアニリン等が挙げられるが、なかでもPVKが好ましい。PVKを用いることにより発色しない正孔注入輸送層を形

成することができる。

さらに、上記実施例1と同様に青色発光層210、陰極211を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができる。青色発光層210、陰極211の構成材料、および形成方法は上記実施例と同様である。

第3図は、本発明の有機EL素子の製造方法の第3実施例を示す図である。

本実施例では、第1実施例と同様に透明基材304上に画素電極301、302、303、および隔壁305を設けた後、インクジェット方式により赤色発光層306、緑色発光層307を設ける。

次に、正孔注入輸送層308を赤色発光層306、緑色発光層307および画素電極303上の全面に設ける。このように正孔注入輸送層308と発光層306および307とを積層することにより、前述したように電極からの正孔の注入、輸送を促し、発光効率を向上させることができる。

また、上記と同様の理由により正孔注入輸送層308としては、発色しない層を設けることが好ましい。

かかる正孔注入輸送層308の形成方法は特に限定されず、例えばインクジェット方式、真空蒸着法、ディッピング法、スピンドルコート法、キャスト法、キャビラリー法、ロールコート法、バーコート法等が挙げられる。本実施例では真空蒸着法により形成することができる。なお正孔注入輸送層の構成材料としては、上記第2実施例と同様のものを用いることができる。

さらに、正孔注入輸送層308の上に青色発光層309、陰極311を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができる。陰極311の構成材料、および形成方法は上記実施例と同様である。

第4図は、本発明の有機EL素子の製造方法の第4実施例を示す図である。

本実施例においては、第1実施例と同様に透明基材804の上に画素電極801、802、803、および隔壁805を設けた後、インクジェット方式により画素電極801、802、803上に発光層806、807、808を各々インクジェット方式によりパターン形成する。これにより、例えば各発光層材料の吐出量、吐出回数、形成パターンを容易かつ簡便に調整することができ、各発光層の発光特性、膜厚等の膜性状を容易に制御することができる。

さらに、各発光層 806、807、808 の上に電子注入輸送層 811 を形成する。電子注入輸送層 811 は陰極からの電子の注入を容易にし、また陰極から発光部分を遠ざけることにより電極消光を防ぎ、陰極とのより良いコンタクトを形成することに寄与する。電子注入輸送層 811 としてはドーピングしていないアルミニウムキノリノール錯体を用いることができる。かかる電子注入輸送層 811 は真空蒸着法により形成することができる。

なお、電子注入輸送層 811 の形成方法はこれに限定されず、例えばインクジェット方式、真空蒸着法、ディッピング法、スピンドルコート法、キャスト法、キャビラリー法、ロールコート法、バーコート法等であってもよい。

さらに、その上に陰極 813 を形成することにより本発明の有機EL素子が得られる。陰極 813 の構成材料、および形成方法は上記実施例と同様である。

第5図は、本発明の有機EL素子の製造方法の第5実施例を示す図である。

本実施例では、まず第1実施例と同様に、透明基材 804 上に画素電極 801、802、803 を設ける。その上全面に例えば PVK からなる正孔注入輸送層 815 を例えばスピンドルコート法により形成する。このように正孔注入輸送層 815 をパターニングすることなくベタ付けで成膜できるため製造効率が向上する。

なお、正孔注入輸送層 815 の形成方法はこれに限定されず、例えばインクジェット方式、真空蒸着法、ディッピング法、スピンドルコート法、キャスト法、キャビラリー法、ロールコート法、バーコート法等であってもよい。

また、上記と同様の理由により、正孔注入輸送層 815 は発色しない層であることが好ましい。

さらに、正孔注入輸送層 815 の上に、発光層 806、807、808 を形成する。このうち少なくともいずれか1色の発光層はインクジェットプリント装置 809 によるインクジェット法によりパターン形成されることが好ましい。

そして、発光層の上に陰極 813 を形成することにより、本発明の有機EL素子が得られる。陰極 813 の構成材料、および形成方法は上記実施例と同様である。

なお、本実施例の製造方法においては、隔壁を設けないが、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、R、G、B の塗り分けを精度よく行うことができ、製

造効率の向上を図ることができる。上述の実施例と同様に隔壁を設けて各画素を形成するものであってもよい。

本発明の有機EL素子は、以上のような製造方法により製造することができるが、これに限定されるものではなく、例えば次のような構成とすることもできる。

第15図は、本発明の有機EL素子の他の一例を示す部分断面図である。

本実施例の有機EL素子は、透明基板61の上に、反射層62、透明導電性膜(ITO膜)63、正孔注入輸送層64、有機発光層65、金属層66、透明導電性膜(ITO膜)67が順次積層された構成である。各層の材料、形成方法について上記の各実施例と同様の事項については説明を省略し、相違点のみについて説明する。

本実施例の有機EL素子は、透明基板61に直接Al等の金属薄膜からなる反射層62が設けられている。

また、陰極として発光層65の上に積層された金属層66は、極めて薄く(10~50Å程度)、そのために光透過性を有し、発光層65からの発色光を透過する。一方、極めて薄いことから抵抗値が高く導電性が不十分であり、陰極としての機能を十分に發揮し得ないため、金属層66上には透明導電性膜(ITO膜)67が積層されている。なお、このような金属層66は、例えばAl-Li合金等から構成され、蒸着法、スパッタ法等により形成することができる。

このような構成とすることにより、電極から注入された電流が発光層65中で変換した光は、図中、矢印方向に透過する。したがって、透明基板61を介すことなく光を取り出すことができるため、より高輝度の表示が可能となる。

第7図は、本発明の有機EL表示装置の一例を表す図である。

本実施例では、ガラス板501上にAl製のバスライン(ゲート線)511をフォトリソパターニングにより設け、その上に図示しない薄膜トランジスタを形成し、504等のITO透明画素電極を形成する。その後、実施例1と同様にして発光層502(赤)、503(緑)をインクジェット方式により形成し、青色発光層505を真空蒸着法により形成する。次に、陰極506を真空蒸着法により設け、前述の第1実施例と同様の有機EL素子を作製する。

さらに、保護基材507を透明基板501に周辺シール509を介して固定す

るよう貼り合わせる。

次に、これをアルゴンガス等のような不活性ガス雰囲気中で、封孔 513 から不活性ガス 512 を導入し、最後に封孔 513 を封孔材 508 でシールする。不活性ガス 512 を封入しシールすることにより、水分等の外部からの汚染や環境変化から有機EL素子を防護することができ、有機EL表示装置の発光特性を維持することができる。封孔材 508 は、不活性ガス 512 を透過しない材料で構成されていることが好ましい。

銀ペースト 510 は、陰極 506 とゲート線 511 とのコンタクトを素子上で実現する機能を有する。

ゲート線 511 は、表示画素の選択のために該表示画素毎に設けられた TFT のオン・オフを行単位で制御する役割を果たす。書き込み時には、1つの行のゲート線 511 の電位を選択レベルにし、この行の TFT を導通状態にする。このとき、各列のソース電極配線（図示せず）から対応する画素の映像信号電圧を供給すれば、映像信号電圧は TFT を通って画素電極に到達し、信号電圧レベルにまで画素に溜まった電荷を充電または放電することができる。

第8図は、本発明の有機EL素子を用いたアクティブマトリックス型有機EL表示装置の一例を示す図である。実施例の有機EL表示装置は、マトリクス状に配置され、かつ各々が R、G、B の発光部からなる複数の発光画素からなる画像表示配列を有するものである。

この図に示すように、基板（図示せず）上に、互いに直交する位置に配列された信号線（信号電極）601 とゲート線（ゲート電極）602 とが設けられ、さらに画素ごとに信号線 601 とゲート線 602 に接続された薄膜トランジスタ（TFT）604 と、該 TFT 604 上に接続された有機EL素子からなる発光層 605、606 が積層される。なお、有機発光層のうち、少なくとも1色はインクジェット方式により形成される。

第9図は、本発明のアクティブマトリックス型有機EL表示装置の製造方法の一例を示す断面図である。

まず、透明基板 904 上に所定の薄膜トランジスタ 915 および図示しないゲート線、信号線等を形成する。次に、該薄膜トランジスタ 915 等所定の機能素

子を備えた各画素電極（ITO）901、902、903の上に、個々の画素電極を覆うように正孔注入輸送層911を形成する。正孔注入輸送型材料は、上記実施例と同様のものを使用することができる。また、正孔注入輸送層911の形成方法は特に限定されず、上記のいずれの方法で形成されてもよい。

さらに、各発光層906（赤）、907（緑）、908（青）をパターニング形成する。発光層の形成は、少なくとも1色をインクジェットプリント装置910を用いたインクジェット方式により形成したものであればよい。

最後に反射電極913を形成し、本発明の有機EL表示装置が作製される。反射電極913としては、例えば厚さ0.1～0.2μm程度のMg-Ag電極等が形成される。

本発明のアクティブマトリクス型有機EL表示装置の上記実施例では、スイッチング素子として薄膜トランジスタが用いられているが、これに限定されるものではなく、他の種類のスイッチング素子、二端子素子、例えばMIM等のスイッチング素子を用いることも可能である。さらにパッシブ駆動、スタティック駆動（静止画、セグメント表示）も可能である。

また、1画素につきスイッチング素子は1つに限られず、1画素に複数のスイッチング素子を備えるものであってもよい。

第12図に、1画素にスイッチング素子を複数個有する有機EL表示装置の一例を示す。ここで、スイッチング薄膜トランジスタ142は、走査電極131の電位に応じて信号電極132の電位をカレント薄膜トランジスタ143に伝達し、カレント薄膜トランジスタ143は、共通電極133と画素電極141との導通を制御する役割を果たしている。

次に、本発明の有機EL素子を用いたパッシブマトリクス（単純マトリクス）型有機EL表示装置の一例を図に基づいて説明する。

第13図は、本発明の有機EL表示装置の概略部分拡大断面図である。

図に示すように、本実施例の有機EL表示装置は、有機EL素子を製造する際に、短冊状に形成された走査電極53と信号電極54とが、有機EL素子52を介して互いに直交するよう配置されている。

このようなパッシブマトリクス型の駆動は、パルス的に走査電極53を順番に

選択し、その走査電極 5 3 を選択する際、各画素に対応する信号電極 5 4 を選んで電圧を印加することにより行われる。そのような選択はコントローラ 5 5 により制御される。

なお、パッシブ駆動型の場合には、カソード（陰極）がバターニングされ、各ラインごとにセパレートしていることが必要である。例えば、本発明の第 3 実施例において、厚さ  $0.2 \mu m$  程度の薄い陰極を形成する場合、かかる陰極は、隔壁により寸断されて自然にパターン形成された状態となる。

陰極は、例えばマスク蒸着法、レーザーカッティング法によりパターン形成される。

第 1 4 図に走査電極 1 3 および信号電極 1 4 に印加される電圧の駆動波形の一例を示す。図に示す駆動波形において、選択された画素には発光するのに十分な電圧  $V_s$  を印加する。また、表示する階調に合わせたパルス幅の波形により、画素の表示濃度を制御する。一方、選択されない画素には発光閾値電圧以下の電圧  $V_n$  を印加する。

第 1 4 図において、 $T_f$  は 1 操作時間を示している。ここではデューティー比  $1/100$  で駆動する。なお、上記第 4 実施例の有機 E L 素子からなる有機 E L 表示装置の青色発光層 8 0 8 の発光は、駆動電圧  $20 V$  で  $100 cd/m^2$  の明るさであった。

#### (実施例)

##### [有機 E L 素子の作製]

##### (実施例 1)

第 1 図に示すように、ガラス基板 1 0 4 上に ITO 透明画素電極 1 0 1、1 0 2、および 1 0 3 をフォトリソグラフィーにより、 $100 \mu m$  ピッチ、 $0.1 \mu m$  厚のパターンを形成する。

次に、ITO 透明画素電極間を埋め、光遮断層とインク垂れ防止用壁とを兼ねた隔壁 1 0 5 をフォトリソグラフィーにより形成する。隔壁 1 0 5 は幅  $20 \mu m$ 、厚さ  $2.0 \mu m$  とした。

さらに、インクジェットプリント用装置 1 0 9 のヘッド 1 1 0 から表 1 および

表2に示す赤色、緑色の各発光材料をパターニングした後、窒素雰囲気下で150℃、4時間加熱処理し、組成物中の前駆体を高分子化させることにより各発光層206(赤)、207(緑)を形成した。

次に、ドーピングとしてペリレン縮合芳香族を添加したアルミニウムキノリノール錯体を真空蒸着することにより0.1μmの電子注入輸送層型の青色発光層208を形成した。

最後に、陰極として厚さ0.8μmのMg-Al電極213を蒸着法により形成し、有機EL素子を作製した。

#### (実施例2)

実施例1と同様にして、第2図に示すようにガラス基板204上にITO透明画素電極201、202、および203を形成し、ITO透明画素電極間を埋め、光遮断層とインク垂れ防止用壁とを兼ねた感光性ポリイミドのレジスト(隔壁)205を形成した。

さらに、実施例1と同様にインクジェットプリント用装置209を用いて表1および表2に示す赤色、緑色の各発光材料をパターニング塗布した後、窒素雰囲気下で150℃、4時間加熱処理し、組成物中の前駆体を高分子化させることにより各発光層206(赤)、207(緑)を形成した。

次に、透明画素電極203上に上記インクジェットプリント用装置209を用いてポリビニルカルバゾール(PVK)からなる正孔注入輸送層をパターン形成した。その上からピラゾリンダイマーを塗布し青色発光層210を形成した。

最後に、陰極として厚さ0.8μmのAl-Li電極211を蒸着法により形成し、有機EL素子を作製した。

#### (実施例3)

まず実施例1と同様にして、第4図に示すようにガラス基板804上に各ITO透明画素電極801、802、803および隔壁805を形成した。

次に、表1および表2に示す発光材料に有機正孔注入輸送型材料を混合し、インクジェットプリント用装置809を用いて各発光層806(赤)、807(緑)、808(青)を形成した。

次に、ドーピングしていないアルミニウムキノリノール錯体を真空蒸着するこ

とにより 0. 1  $\mu\text{m}$  の電子注入輸送層 811 を形成した。

最後に、陰極として厚さ 0. 2  $\mu\text{m}$  の Al-Li 電極 813 を蒸着法により形成し、有機 EL 素子を作製した。

(実施例 4)

実施例 1 と同様にして、第 3 図に示すようにガラス基板 304 上に各 ITO 透明画素電極 301、302、303 および隔壁 304 を形成した。

次に、実施例 1 と同様にインクジェットプリント用装置 310 を用いて表 1 および表 2 に示す赤色、緑色の各発光材料をパターニング塗布した後、窒素雰囲気下で 150°C、4 時間加熱処理し、組成物中の前駆体を高分子化させることにより各発光層 306（赤）、307（緑）を形成した。

発光層 306、307 および透明画素電極 303 の上全面にポリビニルカルバゾール（PVK）からなる正孔注入輸送層 308 を塗布法により形成した。

この後、正孔注入輸送層 308 上にジスチリル誘導体による青色発光層 309 を真空蒸着法により設けた。

最後に、陰極として厚さ 0. 8  $\mu\text{m}$  の Al-Li 電極 311 を蒸着法により形成し、有機 EL 素子を作製した。このとき、陰極 311 は前述のように隔壁 304 により自然に寸断・絶縁され、各画素電極 301、302、303 にしたがいパターニングされた状態となる。

(実施例 5)

まず実施例 1 と同様にして、第 4 図に示すようにガラス基板 804 上に各 ITO 透明画素電極 801、802、803 および隔壁 805 を形成した。

さらに、インクジェットプリント用装置 809 を用いて表 1 および表 2 に示す高分子有機発光材料を吐出することにより各色発光材料をパターニング塗布した後、窒素雰囲気下で 150°C、4 時間加熱処理し、組成物中の前駆体を高分子化させることにより赤色、緑色、青色を発色する各発光層 806（赤）、807（緑）、808（青）を形成した。

次に、ドーピングしていないアルミニウムキノリノール錯体を真空蒸着することにより 0. 1  $\mu\text{m}$  の電子輸送層 811 を形成した。

最後に、陰極として厚さ 0. 8  $\mu\text{m}$  の Al-Li 電極 812 を蒸着法により形

成し有機EL素子を作製した。

## 2. 発光層の発光特性および膜特性の評価

前述の実施例1～5で作製した有機EL素子の発光層の発光特性および膜特性について下記の方法により評価をした。

### ①発光開始電圧

所定の電圧を素子に印加し、 $1\text{ cd}/\text{m}^2$  の発光輝度を観測したときの印加電圧を発光開始電圧 [V<sub>th</sub>] とした。

### ②発光寿命

安定化処理後の初期輝度を100%とし、標準波形で一定の電流を印加して連続的に発光させ、輝度の変化を測定し、初期輝度に対し50%に低下するまでの時間を発光寿命とする。

なお、駆動条件は、室温：40°C、湿度：23%、電流値： $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ である。

### ③発光輝度

電流値を $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ としたときの輝度を観測した。

### ④吸収極大波長

各発光層の吸収極大波長を測定した。

### ⑤成膜安定性

発光層を200°Cで60分間加熱した後、発光層のクラックや変形等欠陥の発生状況を顕微鏡で観察した。

評価は次のように行った。

◎・・・非常に良好

○・・・良好

×・・・不良

これらの結果を表3および表4に示す。

表3、表4に示すように、実施例1～5はいずれも各発光層の発光特性および発光層の膜性状に優れたものであった。特に、発光層が高分子有機化合物からなる場合には各発光層中に欠陥が全く観察されず、非常に良好な薄膜を形成した。

以上、本発明の有機EL素子用組成物および有機EL素子の製造方法について、図示の各実施例にしたがって説明したが、本発明はこれらに限定されるものでは

なく、例えば各層の間に任意の機能性中間層を設ける工程があつてもよい。また、発光特性を変化させるために添加される蛍光色素はこれらに限られるものではない。

さらに、各層間にバッファー層として、例えば1,2,4-トリアゾール誘導体（TAZ）からなる層を設けることもでき、これにより発光輝度および発光寿命等をより向上させることができる。

また、本発明の有機EL素子の製造方法は、EL材料が付着し易いように、樹脂レジスト、画素電極および下層となる層の表面に対し、プラズマ、UV処理、カップリング等の表面処理を行う工程を有するものであつてもよい。さらに、本発明の有機EL素子の製造方法を無機EL素子の製造方法に応用することも可能である。

そして、本発明の有機EL表示装置は、セグメント表示や全面同時発光の静止画表示、例えば絵、文字、ラベル等といったローインフォメーション分野への応用、または点・線・面形状をもった光源としても利用することができる。

#### 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、発光材料の幅広い選択によりEL発光素子の合理的設計が可能となる。例えば、発光材料と蛍光色素との組合せ等により種々の表示光を得ることができる。

また、有機発光材料を用いることにより高輝度・長寿命で多種多様なEL素子設計を開拓することができる。

そして、少なくとも1色の有機発光層、正孔注入輸送層および電子注入輸送層をインクジェット方式によりパターン形成および配列することにより、発光素子のサイズやパターンも任意かつ精密に設定することが可能となる。

発光材料として加熱硬化させることにより共役化（成膜）する前駆体を使用する場合、粘度等の条件設定の自由度が大きく、インクジェット用の吐出液として適した条件に調製することが容易である。

さらに、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、膜厚、ドット数等の条件を任意に調整可能であるため発光層の発光特性を容易に制御することができる。

また、インクジェット方式によれば、ヘッドを透明基板上に自由に動かすことができるの、基板サイズを限定せず、任意の大きさの素子を形成することができる。さらに、必要な場所に必要な分量だけ材料を配置することができるので、廃液等の無駄を極力排除することができる。これにより、安価で大画面のフルカラー表示装置の製造が可能となる。

表 1

|       |      | 発光層  |  | 中間層                               |               |
|-------|------|--|--|-----------------------------------|---------------|
|       |      | 赤  | 緑  | 青                                 |               |
| 実施例 1 | 発光材料 | C N - P P V 前駆体  | P P V 前駆体  | アミニカルリーフ錯体                        | —             |
|       | 形成方法 | インクジェット方式  | インクジェット方式  | 真空蒸着法                             | —             |
| 実施例 2 | 発光材料 | C N - P P V 前駆体  | P P V 前駆体  | ピラソリンダイマー                         | P V K (正孔注入層) |
|       | 形成方法 | インクジェット方式  | インクジェット方式  | 塗布法                               | インクジェット方式     |
| 実施例 3 | 発光材料 | 2'-13',4'-2'-(2-キニトロキシエニル)-3,5,7-トリ(2-キニトロキシ-1-ペソロリウム)アミノ-1H-レート<br>1,1'-ビス-(4-N,N-二アミノアミノフエニル)シカバキヤン<br>(正孔注入層材料) | 2,3,6,7-テトラ(2-キニトロ-9-メチル-1H-キニトロ-1H,5H,11H-(1)ペソロリウム)[6,7,8-1J]-キニトロ-10-カマツ酸<br>1,1'-ビス-(4-N,N-二アミノアミノフエニル)シカバキヤン<br>(正孔注入層材料) | トリス(8-ヒドロキシキリル)アミニカル<br>(正孔注入層材料) | —             |
|       | 形成方法 | インクジェット方式  | インクジェット方式  | インクジェット方式                         | —             |
| 実施例 4 | 発光材料 | C N - P P V 前駆体  | P P V 前駆体  | ジスチル勝導体                           | P V K (正孔注入層) |
|       | 形成方法 | インクジェット方式  | インクジェット方式  | 塗布法                               | 真空蒸着法         |
| 実施例 5 | 発光材料 | P P V 前駆体<br>ローダミン B (蛍光色素)  | P P V 前駆体<br>—   | P P V 前駆体<br>ジスチルビフェニル<br>(蛍光色素)  | —             |
|       | 形成方法 | インクジェット方式  | インクジェット方式  | インクジェット方式                         | —             |

表2

| 日素子用組成物の物性 |   | 粘度 [cp] | 表面張力 [dyne/cm] | 接触角 [°] |
|------------|---|---------|----------------|---------|
| 実施例1       | 赤 | 3. 77   | 32. 9          | 54. 4   |
|            | 緑 | 3. 72   | 32. 8          | 59. 0   |
|            | 青 | —       | —              | —       |
| 実施例2       | 赤 | 3. 70   | 32. 6          | 55. 6   |
|            | 緑 | 7. 73   | 33. 1          | 59. 8   |
|            | 青 | 3. 88   | 33. 3          | 60. 0   |
| 実施例3       | 赤 | 4. 85   | 27. 8          | 47. 8   |
|            | 緑 | 5. 31   | 25. 6          | 45. 6   |
|            | 青 | 4. 52   | 28. 2          | 40. 3   |
| 実施例4       | 赤 | 3. 78   | 33. 5          | 60. 1   |
|            | 緑 | 3. 75   | 32. 1          | 59. 7   |
|            | 青 | —       | —              | —       |
| 実施例5       | 赤 | 3. 80   | 33. 1          | 55. 0   |
|            | 緑 | 3. 75   | 32. 9          | 59. 1   |
|            | 青 | 3. 91   | 33. 2          | 60. 2   |

表 3

|      | 発光開始電圧[V <sub>th</sub> ] |     |     | 発光寿命 [h <sub>r</sub> ] |       |       | 発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] |     |     | 吸収極大波長 [nm] |     |     |
|------|--------------------------|-----|-----|------------------------|-------|-------|---------------------------|-----|-----|-------------|-----|-----|
|      | R                        | G   | B   | R                      | G     | B     | R                         | G   | B   | R           | G   | B   |
| 実施例1 | 2.0                      | 2.2 | 3.1 | 8000                   | 8000  | 8000  | 210                       | 230 | 200 | 600         | 500 | 400 |
| 実施例2 | 1.7                      | 1.8 | 3.2 | 10000                  | 10000 | 9000  | 230                       | 230 | 180 | 600         | 500 | 410 |
| 実施例3 | 4.0                      | 3.5 | 3.8 | 4000                   | 5000  | 4000  | 150                       | 180 | 100 | 580         | 610 | 420 |
| 実施例4 | 1.7                      | 1.8 | 2.2 | 10000                  | 10000 | 10000 | 250                       | 250 | 200 | 600         | 530 | 480 |
| 実施例5 | 3.0                      | 3.2 | 5.0 | 6000                   | 6000  | 5000  | 200                       | 200 | 200 | 590         | 530 | 420 |

表 4

|       |   | 成膜安定性 |   |   |
|-------|---|-------|---|---|
|       |   | R     | G | B |
| 実施例 1 | O | O     | O | O |
|       | O | O     | O | O |
| 実施例 2 | O | O     | O | O |
| 実施例 3 | O | O     | O | O |
| 実施例 4 | O | O     | O | O |
| 実施例 5 | O | O     | O | O |

## 請求の範囲

1. 透明基板上に画素電極を形成する工程と、

前記画素電極上有機化合物からなる少なくとも1色の発光層をパターン形成する工程と、

前記画素電極に対向する対向電極を形成する工程とを有する有機EL素子の製造方法であって、

前記発光層の形成をインクジェット方式により行うことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

2. 前記有機化合物は高分子有機化合物である請求の範囲第1項に記載の有機EL素子の製造方法。

3. 前記高分子有機化合物は正孔注入輸送型材料である請求の範囲第2項に記載の有機EL素子の製造方法。

4. 前記高分子有機化合物はポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、またはそれらのうち少なくともいずれか一方を有する共重合体である請求の範囲第2項または第3項に記載の有機EL素子の製造方法。

5. 前記発光層は3色あり、該3色の前記発光層のうち少なくとも2色をインクジェット方式によりパターン形成する請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の有機EL素子の製造方法。

6. 前記3色は、赤色、緑色、青色であって、それらのうち赤色発光層と緑色発光層とを各々インクジェット方式によりパターン形成する請求の範囲第5項に記載の有機EL素子の製造方法。

7. 前記青色発光層は真空蒸着法により形成する請求の範囲第6項に記載の有機EL素子の製造方法。

8. 前記青色発光層は電子注入輸送型材料からなる請求の範囲第7項に記載の有機EL素子の製造方法。

9. 少なくとも1色の前記発光層と正孔注入輸送層とを積層する請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の有機EL素子の製造方法。

10. 前記陰極の上に保護膜を形成する請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の有機EL素子の製造方法。

11. 前記透明基板上に各画素を駆動するための電極を形成する請求の範囲第1項ないし第10項のいずれかに記載の有機EL素子の製造方法。

12. 前記画素電極が透明画素電極である請求の範囲第1項ないし第11項のいずれかに記載の有機EL素子の製造方法。

13. 透明基板と、

前記透明基板上に設けられた画素電極と、

前記画素電極上にインクジェット方式によりパターン形成された有機化合物からなる少なくとも1色の発光層と、

前記発光層の上に形成された対向電極とを備えることを特徴とする有機EL素子。

14. 前記有機化合物は高分子有機化合物である請求の範囲第13項に記載の有機EL素子。

15. 前記高分子有機化合物は正孔注入輸送型材料である請求の範囲第14項に記載の有機EL素子。

16. 前記高分子有機化合物はポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、またはそれらのうち少なくとも一方を有する共重合体である請求の範囲第14項または第15項に記載の有機EL素子。

17. 前記発光層は3色あり、該3色の前記発光層のうち少なくとも2色はインクジェット方式によりパターン形成されたものである請求の範囲第13項ないし第16項のいずれかに記載の有機EL素子。

18. 前記3色は、赤色、緑色、青色であって、それらのうち赤色発光層と緑色発光層は各々インクジェット方式によりパターン形成される請求の範囲第17項に記載の有機EL素子。

19. 前記青色発光層は真空蒸着法により形成される請求の範囲第13項ないし第18項のいずれかに記載の有機EL素子。

20. 前記青色発光層は電子注入輸送型材料からなる請求の範囲第19項に記載の有機EL素子。

21. 少なくとも1色の前記発光層と正孔注入輸送層とが積層された請求の範囲第13項ないし第20項のいずれかに記載の有機EL素子。

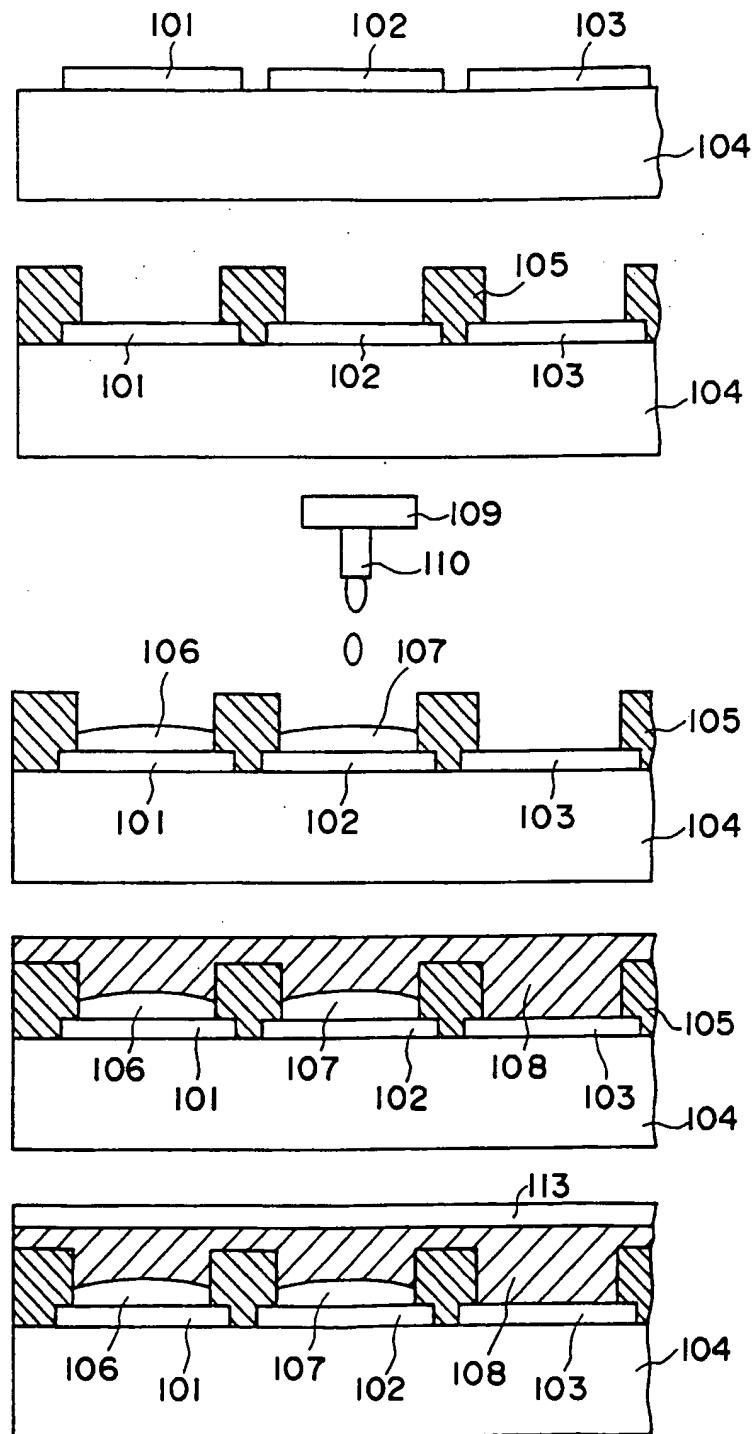
22. 前記対向電極の上に保護膜が形成される請求の範囲第13項ないし第21項のいずれかに記載の有機EL素子。

23. 前記画素電極が透明画素電極である請求の範囲第13項ないし第22項に記載の有機EL素子。

24. 請求の範囲第13項ないし23項のいずれかに記載の有機EL素子を有することを特徴とする有機EL表示装置。

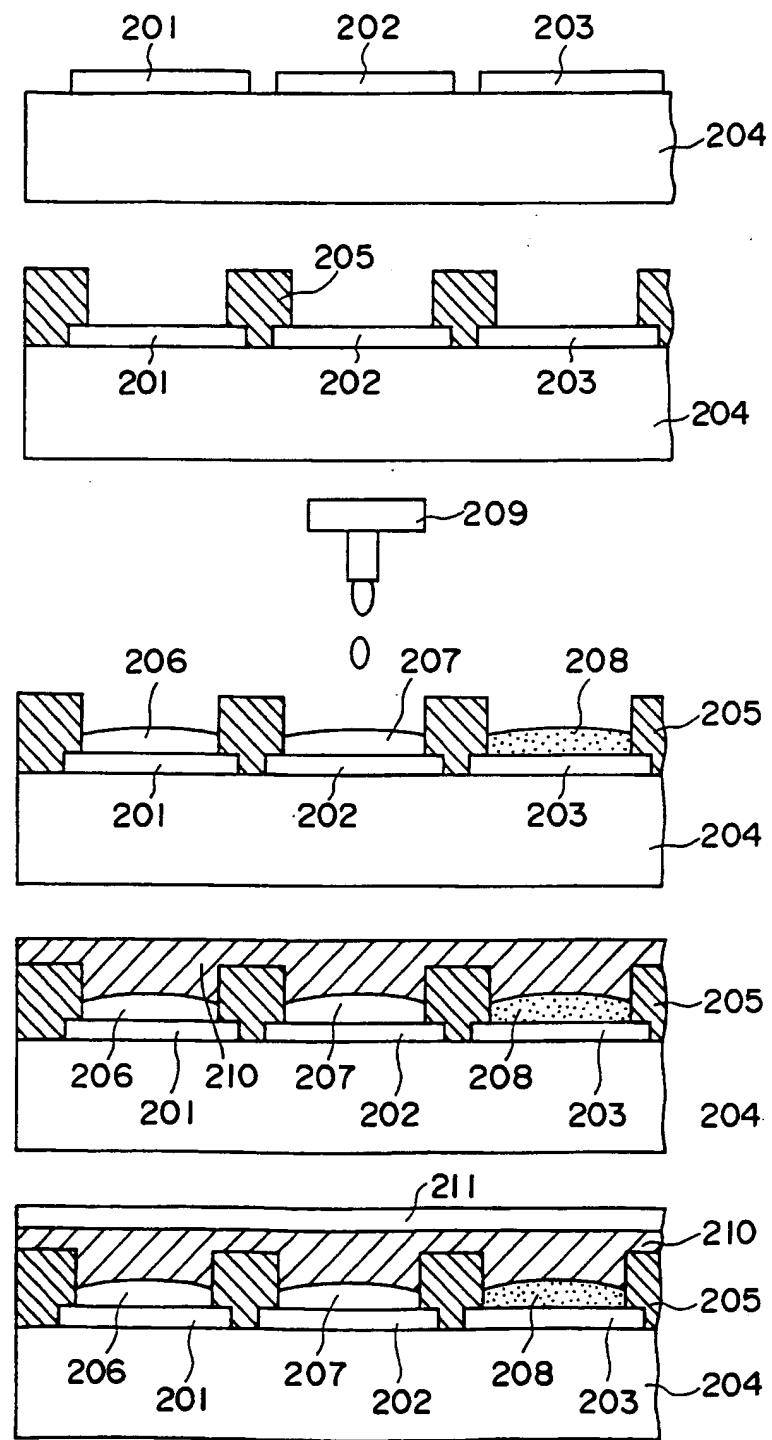
1 / 15

第 1 図



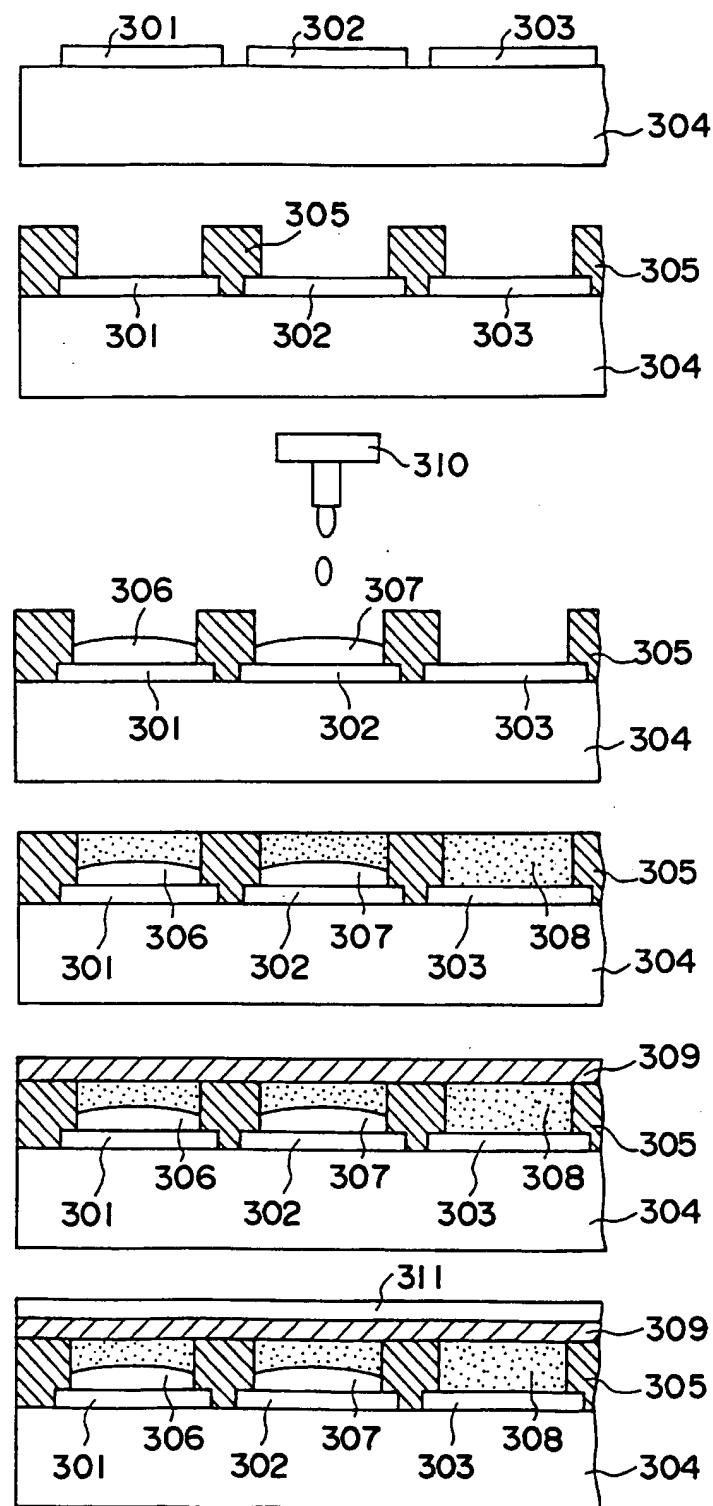
2 / 15

第 2 図



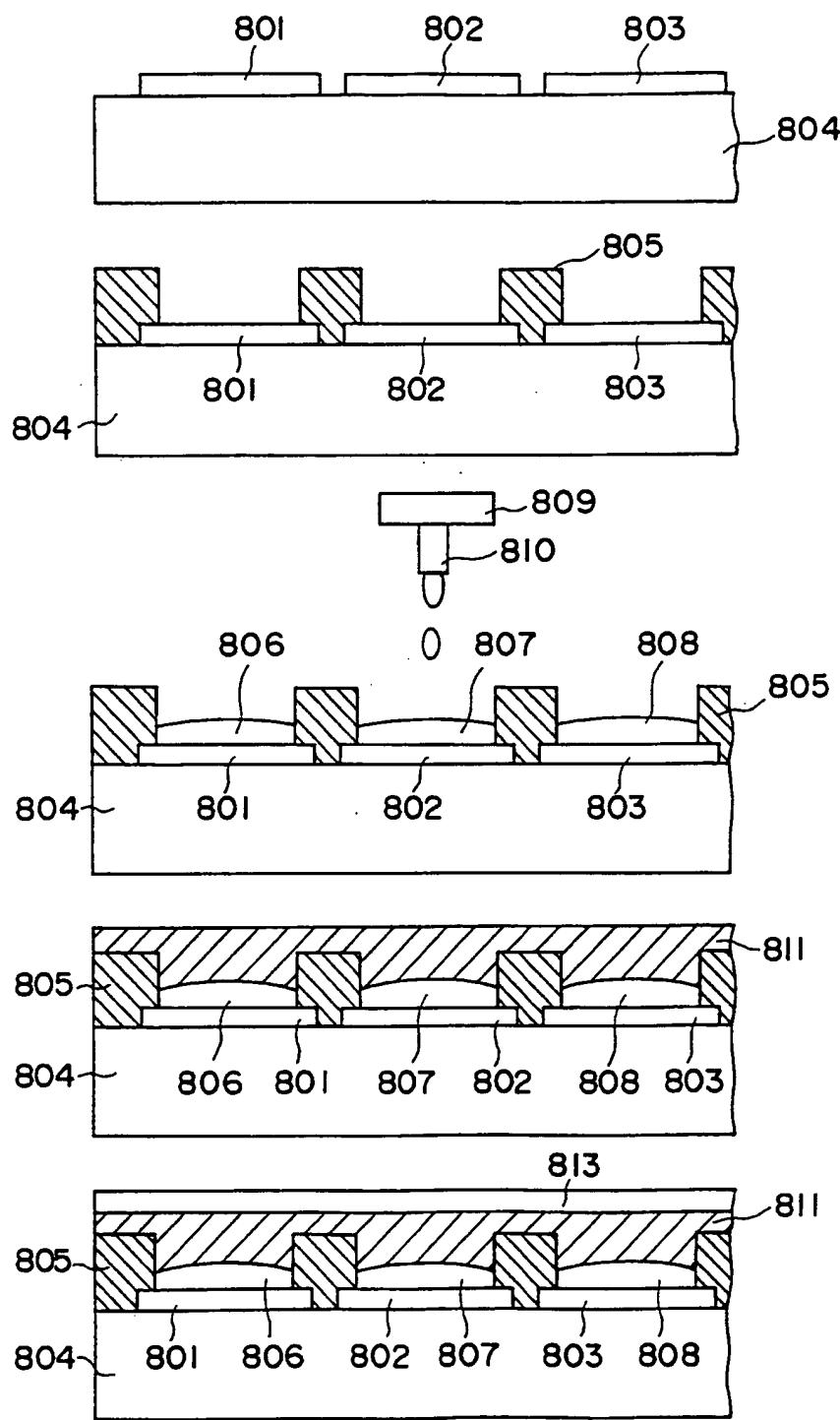
3 / 15

第 3 図



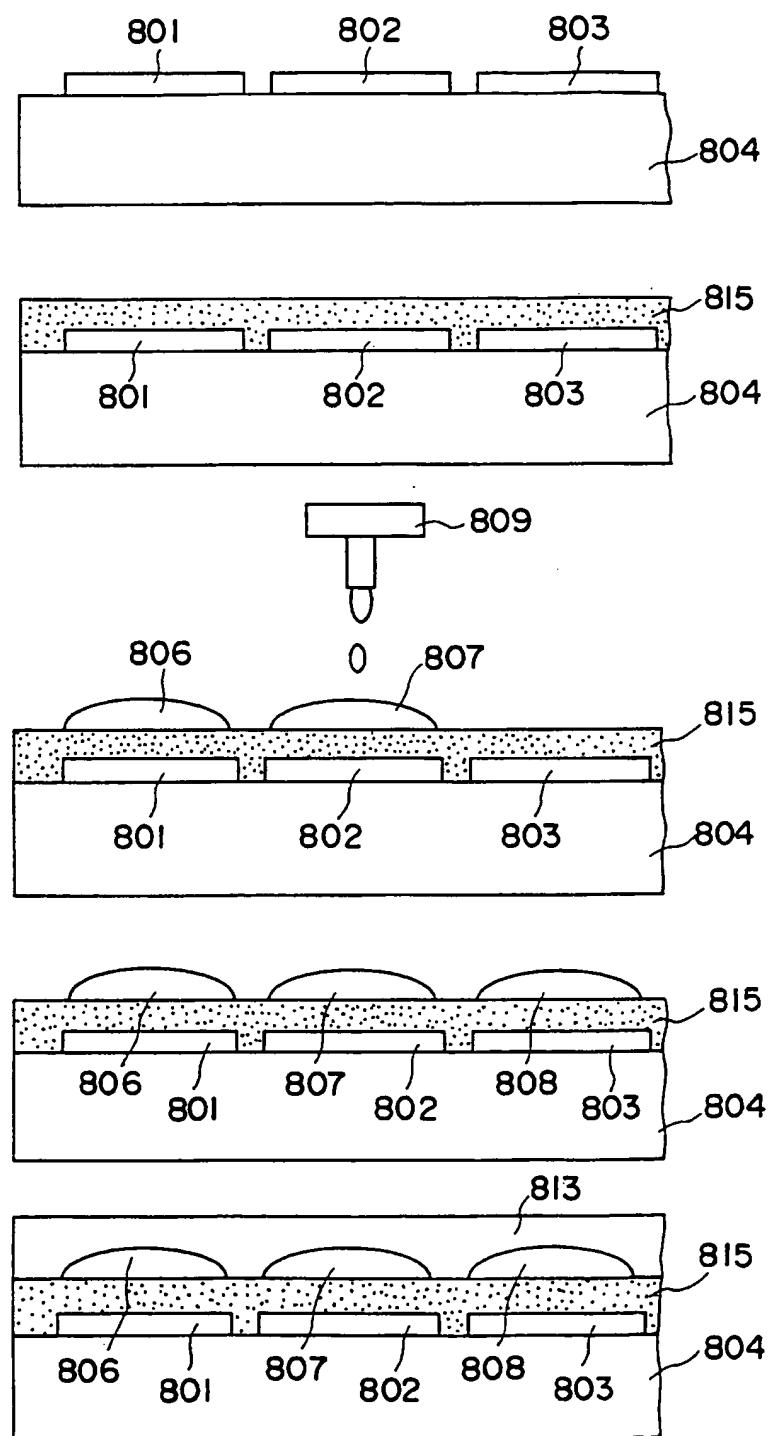
4 / 15

第 4 図



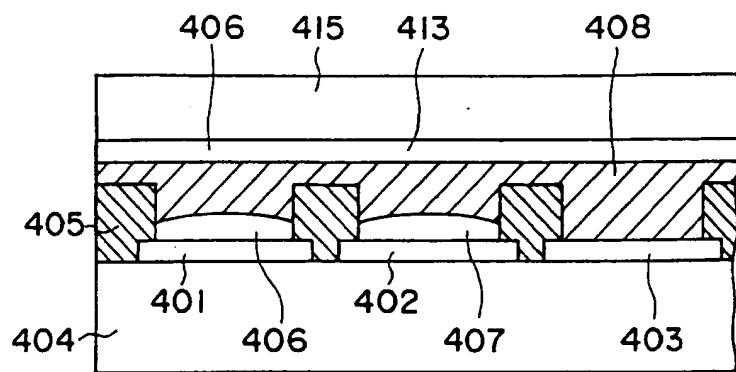
5 / 15

第 5 図



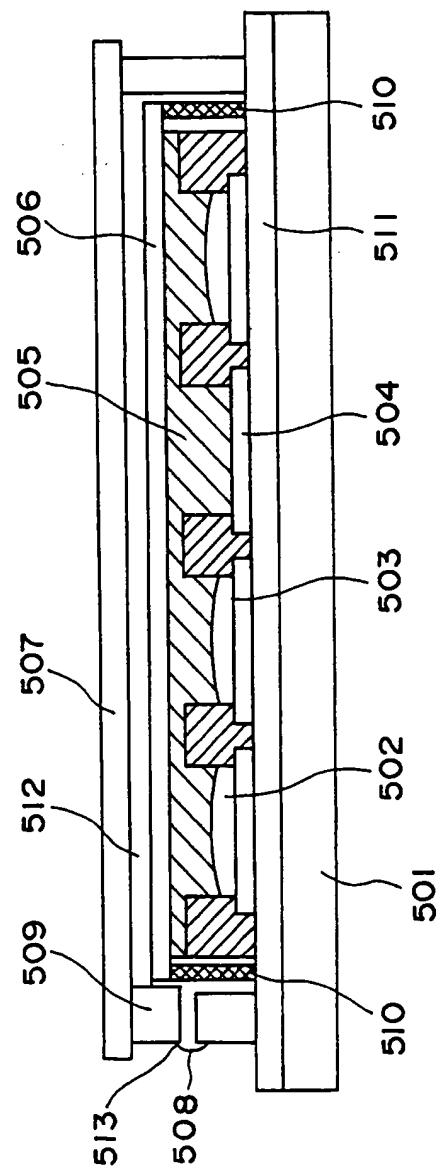
6/15

第 6 図



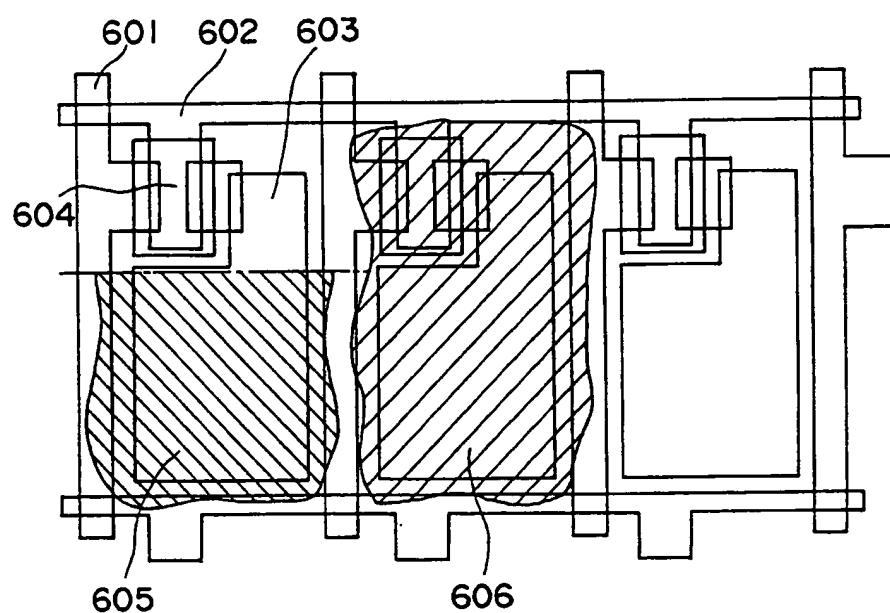
7/15

第 7 図



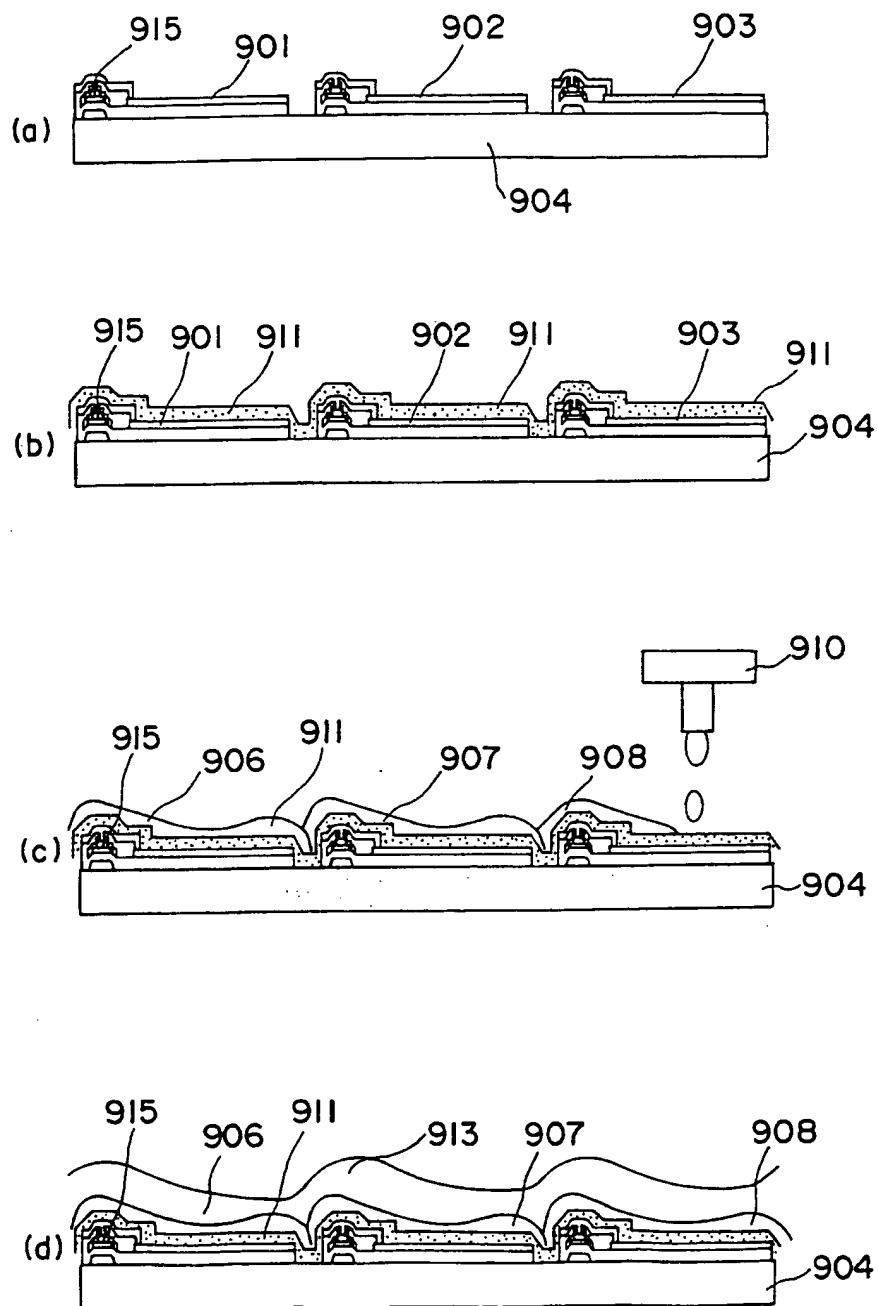
8/15

第 8 図



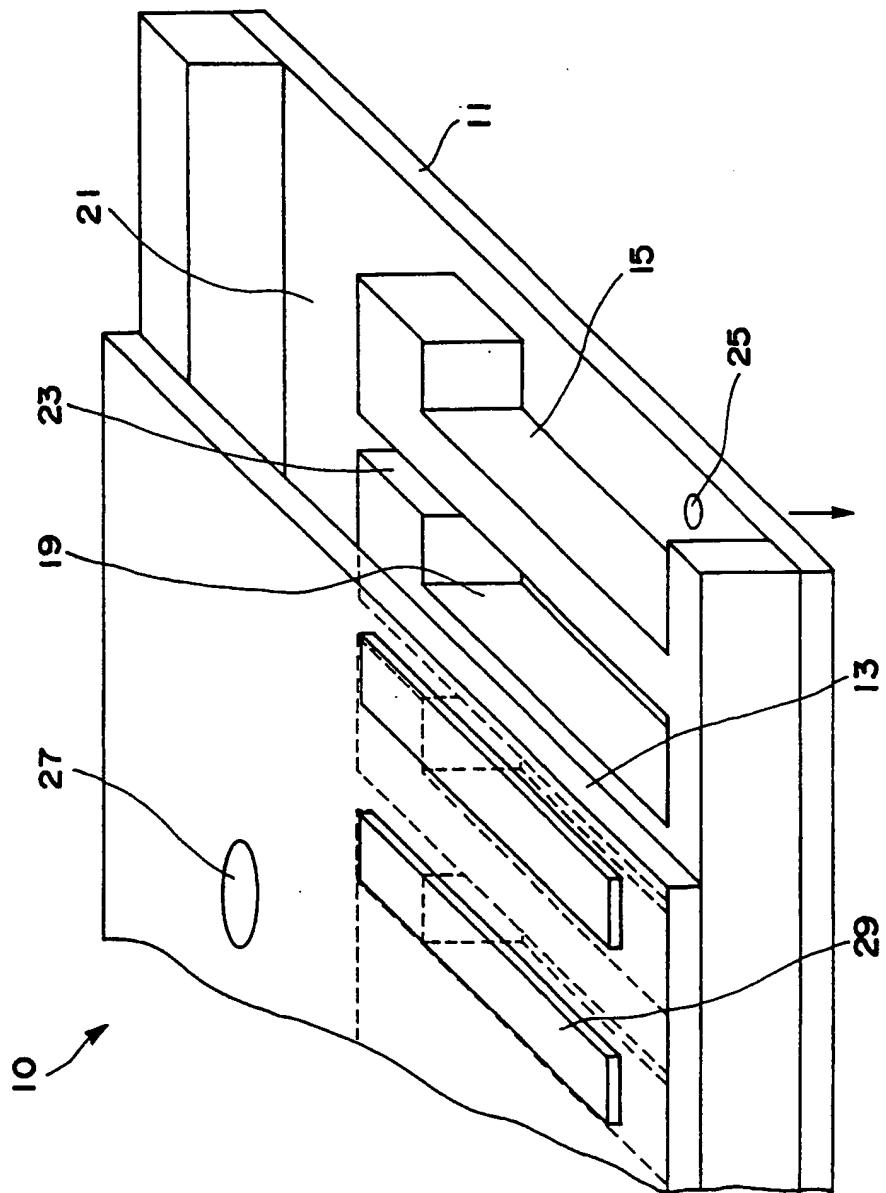
9 / 15

第 9 図



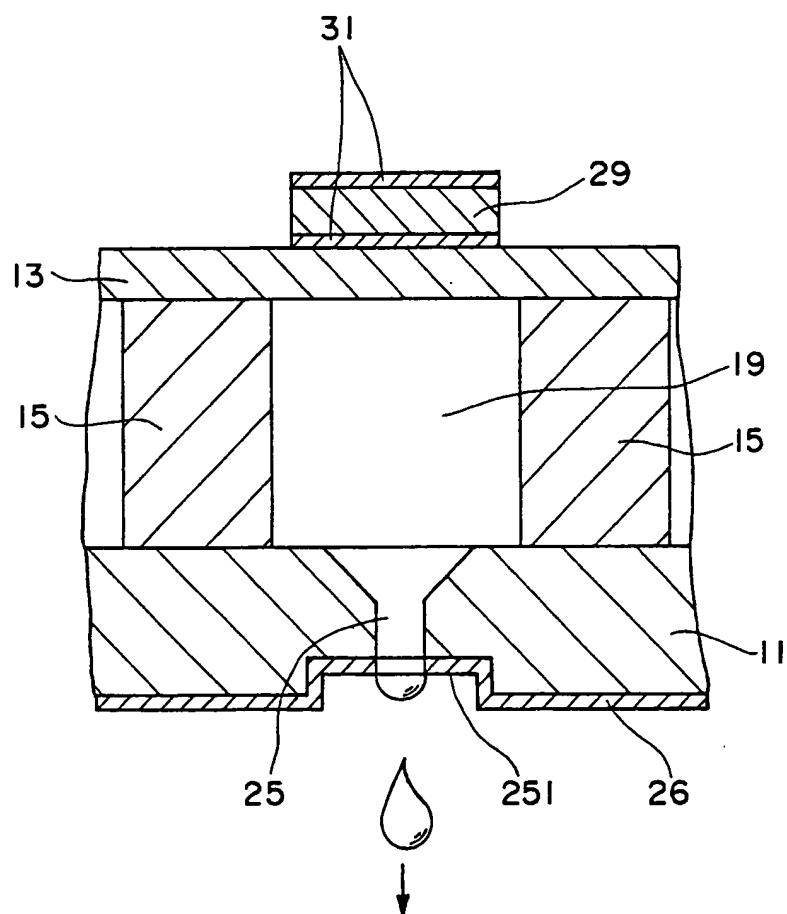
10/15

第10図



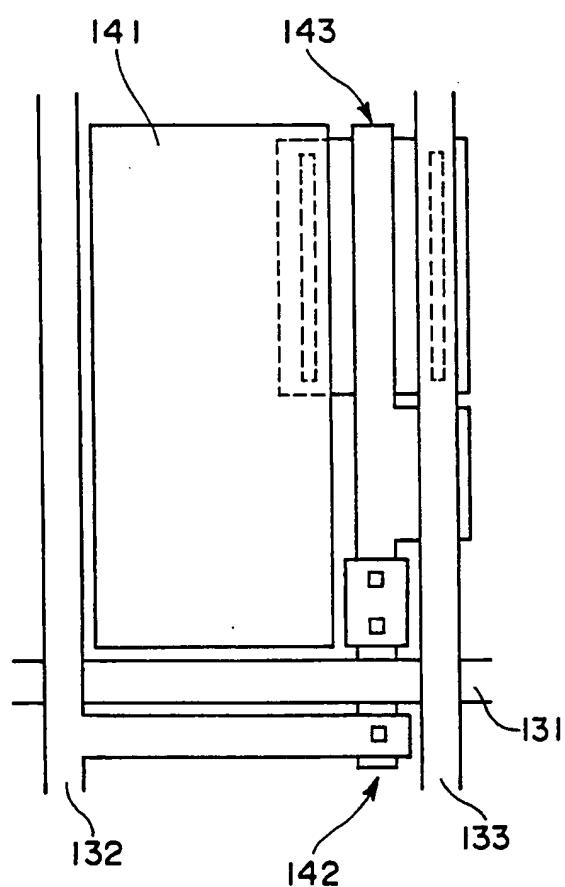
11 / 15

第 11 図



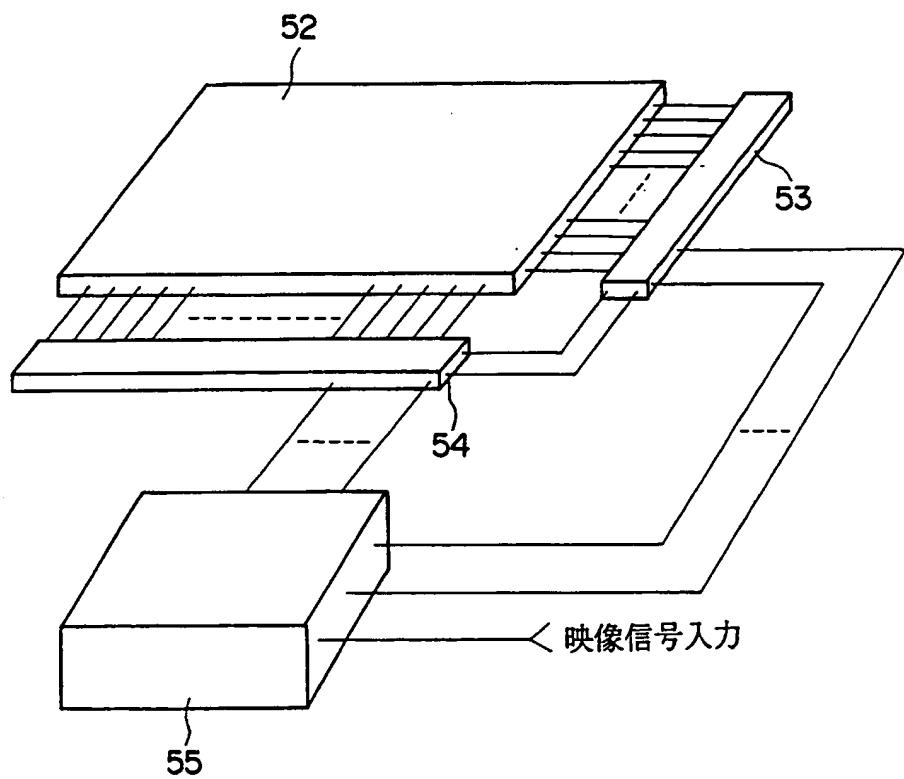
12/15

第12図



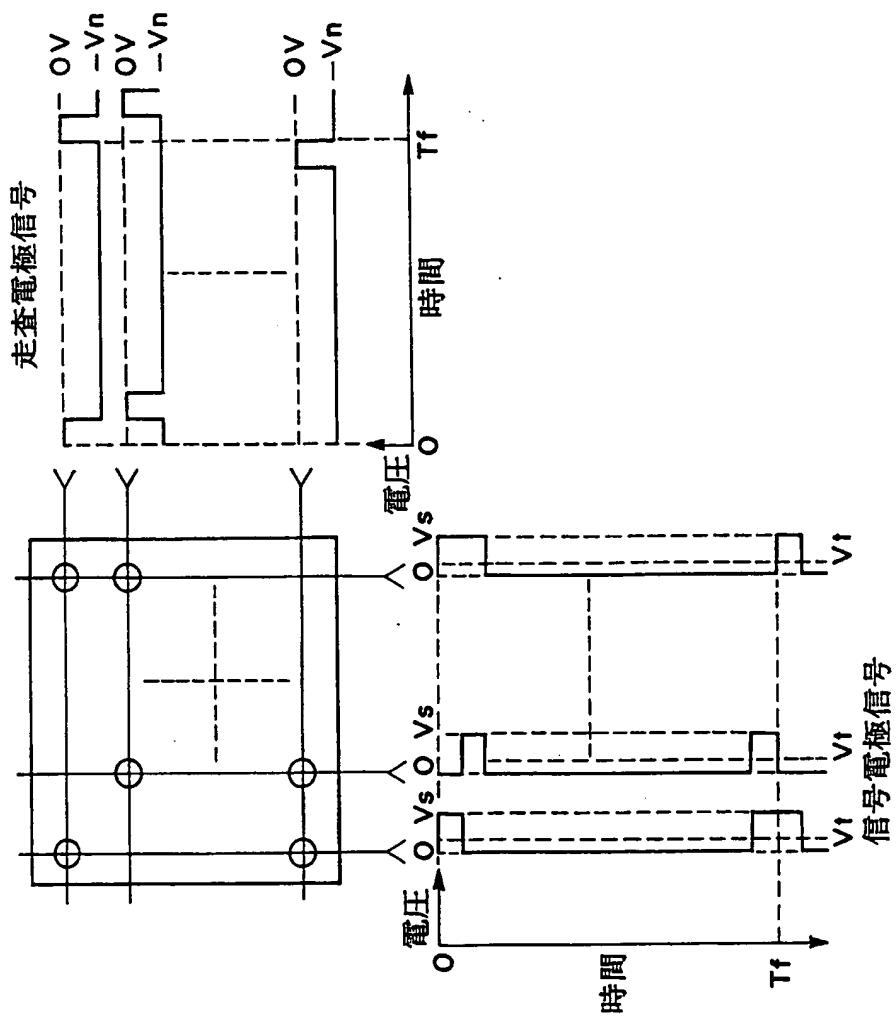
13/15

第13図



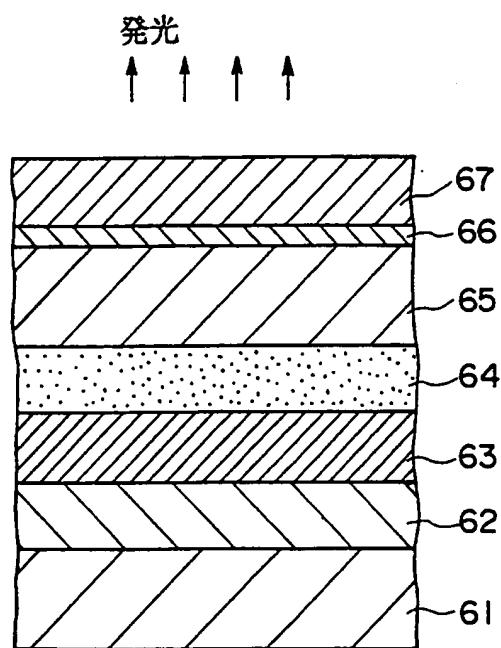
14/15

第14図



15/15

第15図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04283

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H05B33/10, H05B33/14, G09F9/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H05B33/00-33/28, G09F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1998

Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.     |
|-----------|---|---------------------------|
| X         | JP, 7-235378, A (Casio Computer Co., Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95), Column 7, line 31 to column 8, line 48 (Family: none)                         | 1-3, 5, 12-15, 17         |
| Y         |   | 4, 5, 9-12, 16, 17, 19-24 |
| A         |   | 6-8, 18-20                |
| Y         | JP, 7-294916, A (Toray Industries, Inc.), November 10, 1995 (10. 11. 95), Column 3, line 48 to column 4, line 31; column 5, lines 21 to 29 (Family: none) | 4, 5, 9-12, 16, 17, 20-24 |
| A         |   | 8, 20                     |
| Y         | JP, 7-169567, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), July 4, 1995 (04. 07. 95), Column 21, line 32 to column 22, line 31; Fig. 3 (Family: none)                    | 10-12, 22-24              |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
February 6, 1998 (06. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

February 24, 1998 (24. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04283

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP, 5-258860, A (Eastman Kodak Co.), October 8, 1993 (08. 10. 93), Column 7, line 48 to column 8, line 41; Fig. 2 & US, 5294870, A & EP, 550063, A2 | 19 - 24               |
| A         |   | 8, 19                 |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/04283

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1<sup>e</sup> H05B 33/10  
 H05B 33/14  
 G09F 9/30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1<sup>e</sup> H05B 33/00-33/28  
 G09F 9/30

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号          |
|-----------------|--|---------------------------|
| X               | J P, 7-235378, A (カシオ計算機株式会社), 5. 9月. 1995 (05<br>. 09. 95) 第7欄第31行目~第8欄第48行目 (ファミリーなし)                  | 1-3, 5, 12<br>-15, 17     |
| Y               |  | 4, 5, 9-12<br>. 16, 17, 1 |
| A               |  | 9-24<br>6-8, 18-2<br>0    |
| Y               | J P, 7-294916, A (東レ株式会社), 10. 11月. 1995 (10. 1<br>1. 95) 第3欄第48行目~第4欄第31行目, 第5欄21行目~第29行目 (フ<br>アミリーなし) | 4, 5, 9-12<br>. 16, 17, 2 |
| A               |  | 0-24<br>8, 20             |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
06. 02. 98

国際調査報告の発送日

24 02.98

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)  
見目省二

3K

9622

電話番号 03-3581-1101 内線 3333

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP, 7-169567, A (出光興産株式会社), 4. 7月. 1995 (04. 07. 95) 第21欄第32行目～第22欄第31行目, 第3図 (ファミリーなし)                             | 10-12, 22<br>-24 |
| Y                     | JP, 5-258860, A (イーストマン コダック カンパニー), 8. 10月. 1993 (08. 10. 93) 第7欄第48行目～第8欄第41行目, 第2図&US, 5294870, A&EP, 550063, A2 | 19-24            |
| A                     |   | 8, 19            |